

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.04.03

21 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-086173

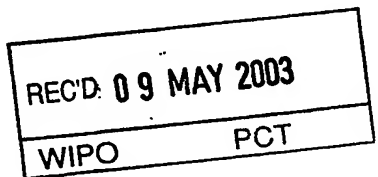
[ST.10/C]:

[JP2002-086173]

出 願 人

Applicant(s):

住友化学工業株式会社

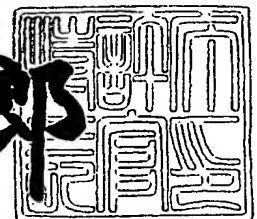


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3021922

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P154187
 【提出日】 平成14年 3月26日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H05B 33/14
 C07F 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 小林 諭

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 土居 秀二

【特許出願人】

【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 神野 直美
 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

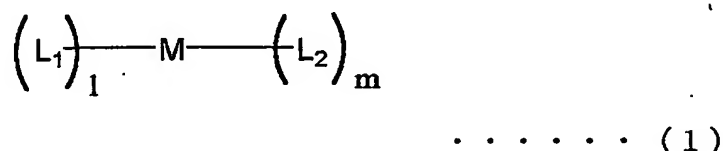
【書類名】 明細書

【発明の名称】 錯体、高分子化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

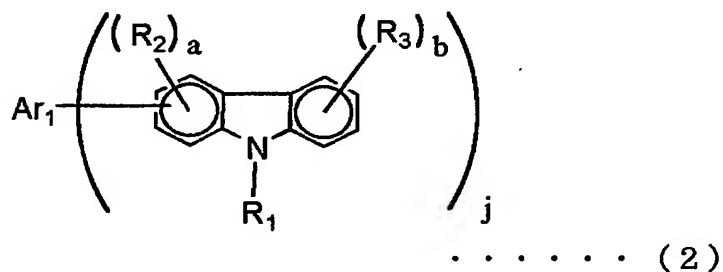
【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示され、可視領域に燐光を有することを特徴とする錯体。

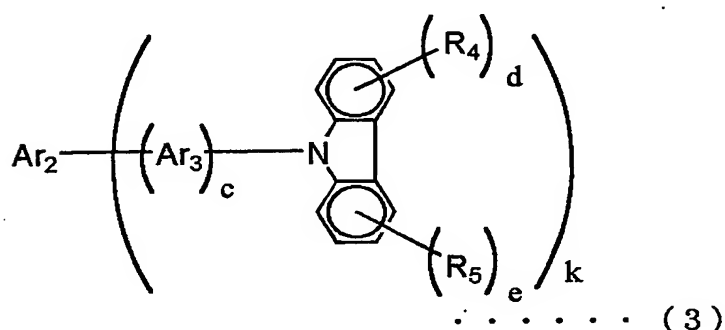


〔ここで、Mは、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属を示す。L₁は、以下の式(2)または式(3)で示される配位子を示す。L₂は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でMと結合する配位子、ハロゲン原子または水素原子を示す。1は1～3の整数を示す。mは、0～3の整数を示す。mが2以上の場合、L₂は、同一であっても異なってもよい。また、1+mは2～5の整数である。〕



〔ここで、Ar₁は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でMと結合し、j個のカルバゾール環構造を有する置換基を有する配位子である。jは、1～3の整数を示す。R₂およびR₃はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリール

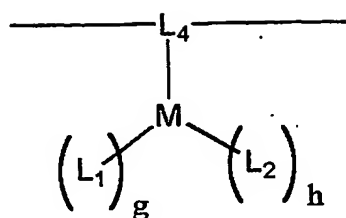
アルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。 R_1 は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。 j は、1～3の整数を示す。 a は、0～3の整数を示す。 b は、0～4の整数を示す。 a または b が2以上の場合、各 R_2 または R_3 は、同一であっても、異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。）



(ここで、 Ar_2 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合し、 k 個の Ar_2 と共有結合を有する配位子である。 k は、1～3の整数を示す。 Ar_3 は、アルキレン基、アリーレン基、および2価の複素環基からなる群から選ばれる基である。 R_4 および R_5 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリーレン基、アリーレンオキシ基、アリーレンチオ基、アリーレンアミノ基、アリーレンシリル基、アリーレンアルキル基、アリーレンアルコキシ基、アリーレンアルキルチオ基、アリーレンアルキルアミノ基、アリーレンアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリーレンアルケニル基、アリーレンアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。 k は、1～3の整数を示す。 c は、0または1である。 d 、 e は、それぞれ独立に0～3の整数を示す。 d または e が2以上の場合、各 R_4 または R_5 は、同一であっても、異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

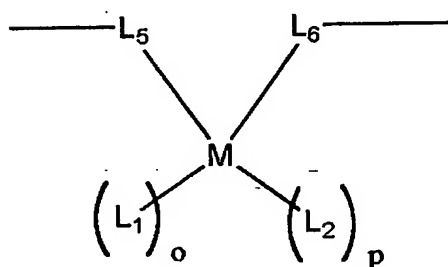
【請求項2】

下記式(5)、(6)または(7)で示される繰り返し単位を有し、可視領域に発光を有することを特徴とする高分子化合物。



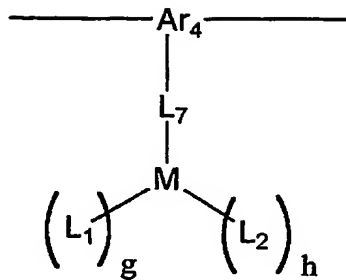
..... (5)

(ここで、M、 L_1 、 L_2 は、請求項1の式(1)と同じである。 L_4 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ2つの結合手により、隣接する2つの繰返し単位とそれぞれ共有結合をしている。 g は1～3の整数、 h は、0～3の整数を示す。 h が2以上の場合、 L_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 $g+h$ は1～4の整数である。)



..... (6)

(ここで、M、 L_1 、 L_2 は、請求項1の式(1)と同じである。 L_5 および L_6 は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ2つの結合手により、隣接する1つの繰返し単位とそれぞれ共有結合をしている。 o は1～3の整数、 p は0～3の整数を示す。 p が2以上の場合、 L_2 は同一であっても異なってもよい。また、 $o+p$ は1～3の整数である。)

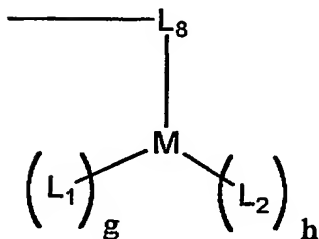


..... (7)

(ここで、M、 L_1 、 L_2 は、請求項1の式(1)と同じである。 Ar_4 は、アリーレン基、または2価の複素環基である。 L_7 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、 Ar_4 と共有結合をしている。 g は1～3の整数、 h は0～3の整数を示す。 h が2以上の場合、 L_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 $g+h$ は1～4の整数である。)

【請求項3】

下記式(8)で示される構造を有し、可視領域に発光を有することを特徴とする高分子化合物。



..... (8)

(ここで、M、 L_1 、 L_2 は、請求項1の式(1)と同じである。 L_8 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、高分子末端に共有結合をしている。 g は1～3の整数、 h は0～3の整数を示す。 h が2以上の場合、 L_2 は同一であっても異なってもよい。また、 $g+h$ は1～4の整数である。)

【請求項4】

陽極および陰極からなる電極間に、請求項1の錯体または請求項2もしくは3

記載高分子化合物を含有する層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規錯体および、新規高分子化合物、それらの製造方法、および当該有機金属錯体または高分子化合物を発光体として用いた発光素子に関する。

【0002】

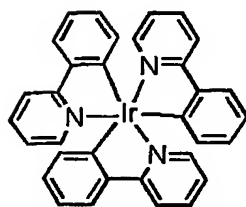
【従来の技術】

発光素子の発光層に用いる可視領域に燐光を有する発光材料として、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体（以下、3重項発光錯体ということがある）を用いた素子が知られている。

【0003】

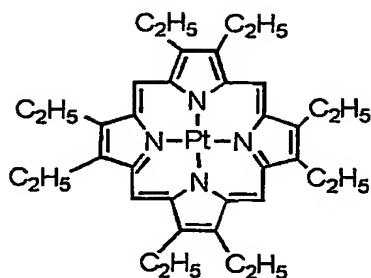
3重項発光錯体としては、例えば、イリジウムを中心金属とするIr(ppy)₃ (Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999))、白金を中心金属とする、PtOEP (Nature, 395, 151 (1998))、ユーロピウムを中心金属とするEu(TTA)₃phen (Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883 (1995))等が知られている。

【0004】



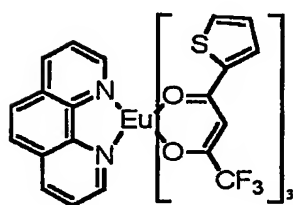
Ir(ppy)₃

【0005】



PtOEP

【0006】



Eu(TTA)₃phen

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公知錯体を用いた素子の発光効率は未だ十分ではなかった。

本発明の目的は、発光効率に優れ、可視領域に燐光を有する錯体および高分子化合物を提供することにある。

【0008】

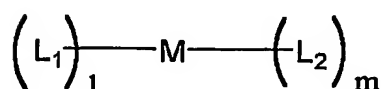
【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、カルバゾール環から誘導される特定の置換基を有する配位子を有する下記(1)の錯体および下記(5)～(8)の高分子化合物が、可視領域に燐光を有し、発光効率が高いことを見出し、本発明を完成した。

【0009】

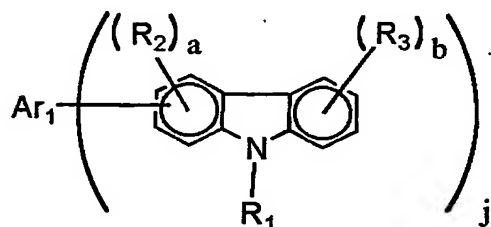
すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔3〕に係るものである。

〔1〕下記式(1)で示され、可視領域に燐光を有することを特徴とする錯体。



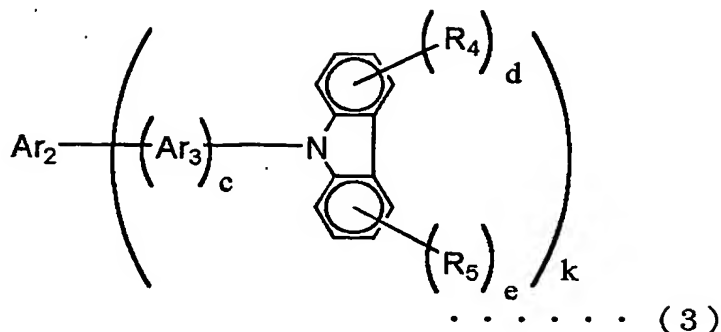
..... (1)

〔ここで、Mは、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属を示す。L₁は、以下の式(2)または式(3)で示される配位子を示す。L₂は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子またはリン原子の1つ以上でMと結合する配位子、ハロゲン原子または水素原子を示す。lは1～3の整数を示す。mは、0～3の整数を示す。mが2以上の場合、L₂は、同一であっても異なってもよい。また、1+mは2～5の整数である。〕



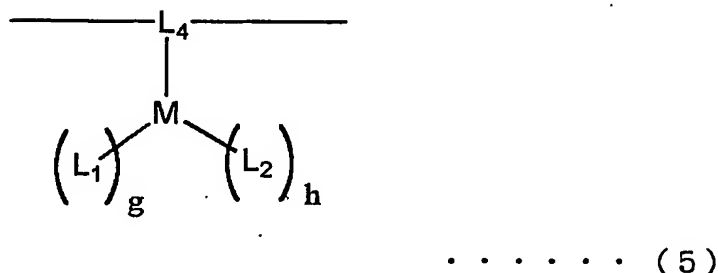
..... (2)

〔ここで、Ar₁は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子またはリン原子の1つ以上でMと結合し、j個のカルバゾール環構造を有する置換基を有する配位子である。jは、1～3の整数を示す。R₁は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。R₂およびR₃はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。jは、1～3の整数を示す。aは、0～3の整数を示す。bは、0～4の整数を示す。aまたはbが2以上の場合、各R₂またはR₃は、同一であっても、異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。〕



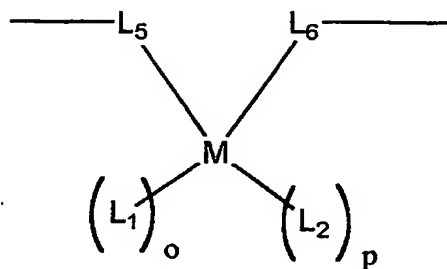
(ここで、 Ar_2 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子またはリン原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつk個の Ar_3 と共有結合をしている。kは、1～3の整数を示す。 Ar_3 は、アルキレン基、アリーレン基、および2価の複素環基からなる群から選ばれる基である。 R_4 および R_5 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。kは、1～3の整数を示す。cは、0または1である。d、eは、それぞれ独立に0～3の整数を示す。dまたはeが2以上の場合、各 R_4 または R_5 は、同一であっても、異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

〔2〕下記式(5)、(6)または(7)で示される繰り返し単位を有し、可視領域に発光を有することを特徴とする高分子化合物。



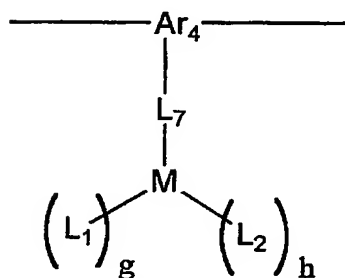
(ここで、M、 L_1 、 L_2 は、上記式(1)と同じである。 L_4 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子またはリン原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ2つの結合手により、隣接する1つの繰り返し単位とそれぞれ共有結合を

している。gは1～3の整数、hは、0～3の整数を示す。hが2以上の場合、 L_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 $g+h$ は1～4の整数である。)



..... (6)

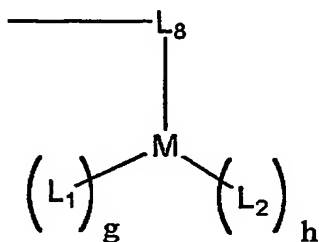
(ここで、M、 L_1 、 L_2 は、上記式(1)と同じである。 L_5 および L_6 は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、隣接する1つの繰返し単位と共有結合をしている。oは1～3の整数、pは0～3の整数を示す。pが2以上の場合、 L_2 は同一であっても異なってもよい。また、 $o+p$ は1～3の整数である。)



..... (7)

(ここで、M、 L_1 、 L_2 は、上記式(1)と同じである。 Ar_4 は、アリーレン基、または2価の複素環基である。 L_7 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、 Ar_4 と共有結合をしている。gは1～3の整数、hは0～3の整数を示す。hが2以上の場合、 L_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 $g+h$ は1～4の整数である。)

〔3〕下記式（8）で示される構造を有し、可視領域に燐光を有することを特徴とする高分子化合物。



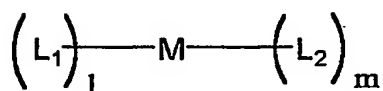
..... (8)

（ここで、M、L₁、L₂は、上記式（1）と同じである。L₈は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、高分子末端に共有結合をしている。gは1～3の整数、hは0～3の整数を示す。hが2以上の場合、L₂は同一であっても異なっているてもよい。また、g+hは1～4の整数である。）

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の錯体は、下記式（1）で示され、可視領域に燐光を有することを特徴とする。



..... (1)

【0011】

ここで、Mは、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属を示す。

【0012】

Mで示される原子としては、レニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、ランタン原子、セリウム原子、プラセオジム原子、ネオジム原子、プロメチウム原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子などが例示され、好ましくはレニウ

ム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子であり、より好ましくはイリジウム原子、白金原子、金原子、ユーロピウム原子である。

【0013】

L_2 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でMと結合する配位子、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0014】

ここに、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でMと結合する配位子としては、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、スルホンオキシ基、シアノ基、複素環配位子、カルボニル配位子、エーテル配位子、ホスフィン配位子、ホスファイト配位子、およびスルフィド配位子が挙げられる。

【0015】

アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、イミノ基については、下記 R_2 および R_3 に記載の基が例示される。

【0016】

複素環配位子としては、ピリジン環、ピロール環、チオフェン環、オキサゾール、フラン環などの複素環類やベンゼン環が結合して構成された配位子で、具体的にはフェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、7-ブロモベンゾ[h]キノリン、2-(4-チオフェン-2-イル)ピリジン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾール、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン、1,10-フェナントロリン、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエ

チル-21H,23H-ポルフィリンなどが例示される。

【0017】

カルボキシ基は、炭素数2～20程度であり、具体的にはアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が例示される。スルホンオキシ基としては、ベンゼンスルホンオキシ基、p-トルエンスルホンオキシ基、メタンスルホンオキシ基、エタンスルホンオキシ基、トリフルオロメタンスルホンオキシ基が例示される。

【0018】

カルボニル配位子としては、一酸化炭素やアセトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、アセチルアセトン、アセナフトキノンなどのジケトン類、アセチルアセトナート、ジベンゾメチラート、テノイルトリフルオロアセトナートなどのアセトナートが例示される。

【0019】

エーテル配位子としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどが例示される。

【0020】

ホスフィン配位子としては、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパンが例示される。ホスファイト配位子としては、ジメチルホスファイト、ジフェニルフォスファイトが例示される。

【0021】

スルフィド配位子としては、ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チオアニソールが例示される。

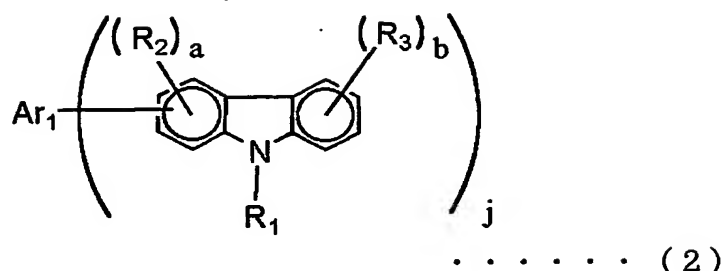
【0022】

1は1～3の整数を示す。mは、0～3の整数を示す。mが2以上の場合、 L_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 $1+m$ は2～5の整数である。

【0023】

式(1)における L_1 は、以下の式(2)または式(3)で示される配位子を示す。

【0024】



【0025】

ここで、 Ar_1 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子またはリン原子の1つ以上でMと結合し、 j 個のカルバゾール環構造を有する置換基を有する配位子である。 j は、1～3の整数を示す。

【0026】

R_2 および R_3 はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。

【0027】

ここに、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、よう素が例示される。

【0028】

アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基

、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0029】

アルコキシ基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0030】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0031】

アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1~40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイ

ソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0032】

アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~60程度であり、具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

【0033】

アリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常3~60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ペンタフルオロフェニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

【0034】

アリールオキシ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基、ピリジルオキシ基、ピリダジニルオキシ基、ピリミジルオキシ基、ピラジルオキシ基、トリアジルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0035】

アリールチオ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3～60程度であり、具体的には、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、ピリジルチオ基、ピリダジニルチオ基、ピリミジルチオ基、ピラジルチオ基、トリアジルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

【0036】

アリールアミノ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0037】

アリールシリル基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常3～60程度であり、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル

ル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

【0038】

アリールアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0039】

アリールアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0040】

アリールアルキルチオ基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0041】

アリールアルキルアミノ基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチ

ル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示され、などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基が好ましい。

【0042】

アリールアルキルシリル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基が好ましい。

【0043】

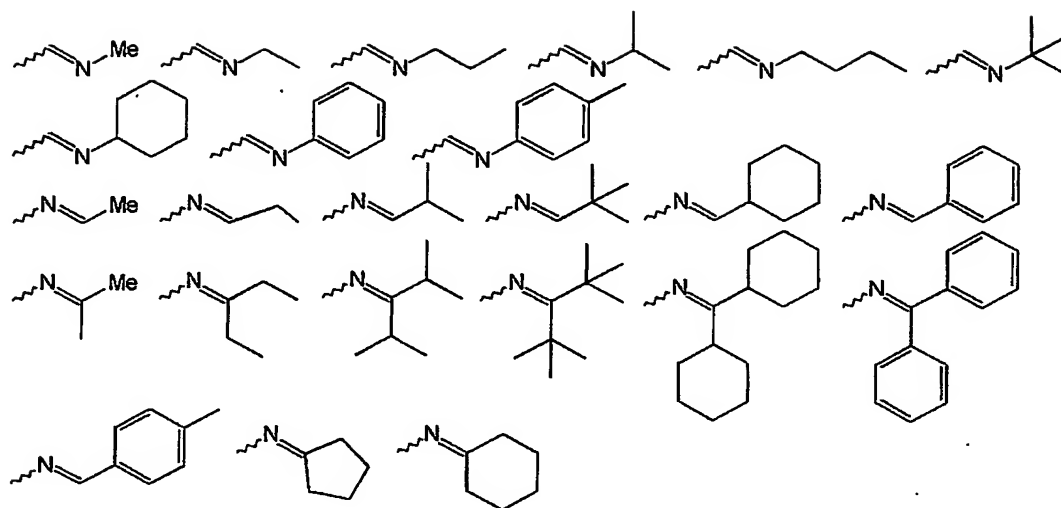
アシル基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【0044】

アシルオキシ基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【0045】

イミノ基は、炭素数2～20程度であり、具体的には、以下の構造式で示される化合物などが例示される。



【0046】

アミド基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基、スクシニミド基、フタル酸イミド基などが例示される。

【0047】

アリールアルケニル基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0048】

アリールアルキニル基としては、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基などが

が例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

【0049】

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

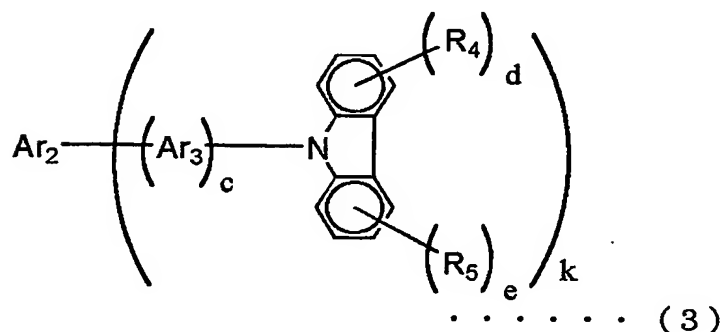
【0050】

R_1 は、アルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基、アリアルアルケニル基、アリアルアルキニル基、または1価の複素環基を示す。具体的には上記 R_2 および R_3 に記載の基が例示される。

【0051】

a は、0～3の整数を示す。 b は、0～4の整数を示す。 a または b が2以上の場合、各 R_2 または R_3 は、同一であっても、異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

【0052】



【0053】

ここで、 Ar_2 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の1つ以上でMと結合し、 k 個の Ar_2 と共有結合を有する配位子である。 k は、1～3の整数を示す。

【0054】

Ar_2 で示される配位子としては、 L_2 で示される配位子のうち、任意の位置で

Ar_3 と結合を有するものである。

【0055】

Ar_3 は、アルキレン基、アリーレン基、および2価の複素環基からなる群から選ばれる基である。 Ar_3 で示される基のうちアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、*cis*-エチレンジイル基、*trans*-エチレンジイル基、アセチレンジイル基が例示され、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラセンジイル基、ターフェニレン基、ピレンジイル基、*o*-フェニレンビニレン基、*m*-フェニレンビニレン基、*p*-フェニレンビニレン基が例示される。*c*は、0または1である。

【0056】

2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団を示し、炭素数は4～20程度であり、ここでいう複素環化合物として具体的にはフラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ビピリジルが例示される。

【0057】

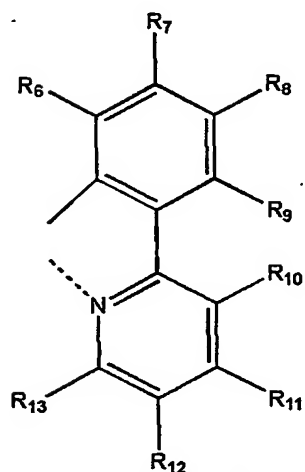
R_4 および R_5 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。具体的には、上記 R_2 および R_3 に記載の基が例示される。*d*、*e*は、それぞれ独立に0～3の整数を示す。*d*または*e*が2以上の場合、各 R_4 または R_5 は、同一であっても、異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

【0058】

L_1 のMが少なくとも1つの炭素原子と結合する場合が好ましく、さらにMと結合して5員環を形成する2座配位子である場合がより好ましい。

【0059】

さらに好ましくは、下記式(4)で示される場合である。



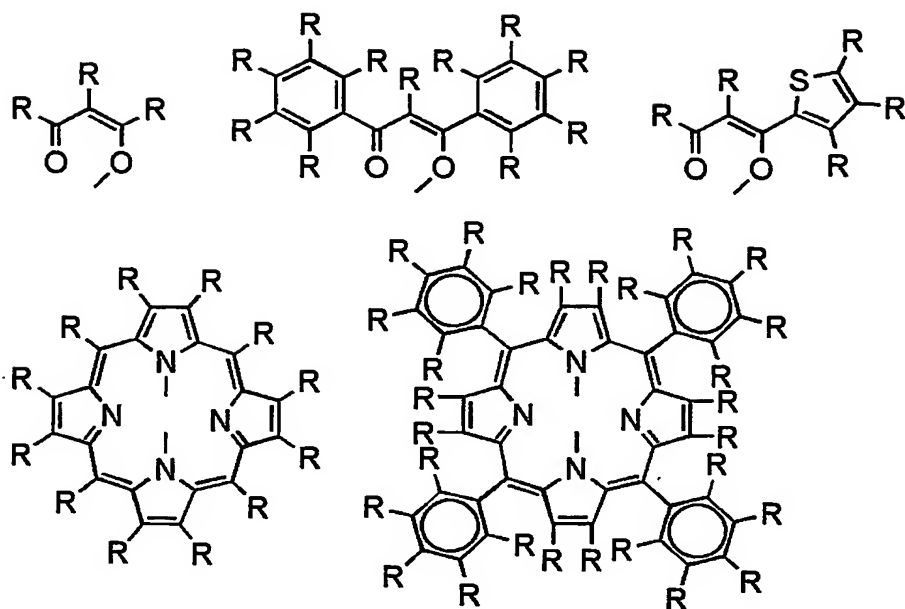
(4)

式中、 $R^6 \sim R^{13}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。 $R^6 \sim R^{13}$ は互いに結合して環を形成してもよく、また、少なくとも1つは(2)に示すカルバゾール環または Ar_3 との結合基である。)

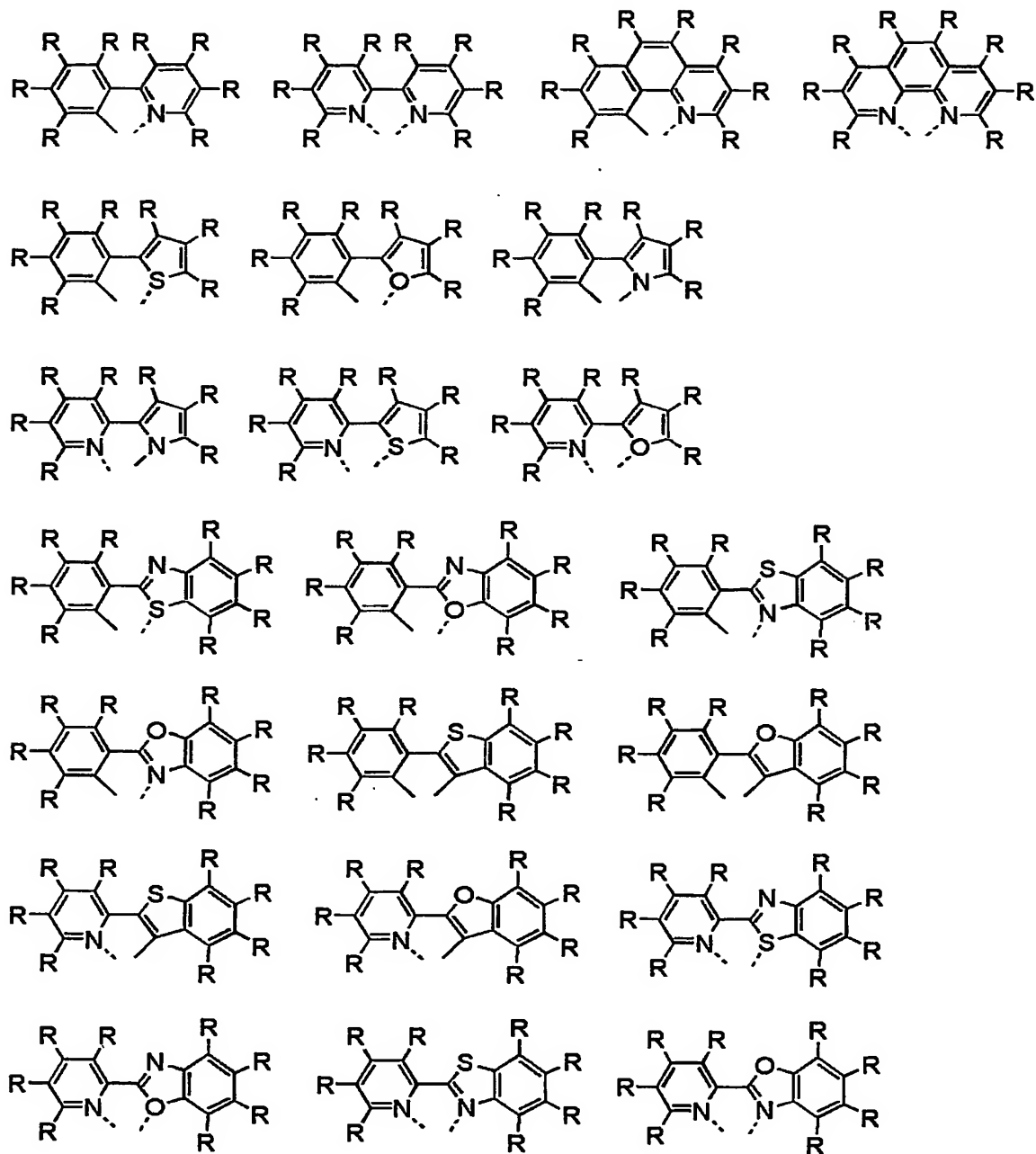
【0060】

L_1 としては、以下のものが例示される。

【0061】



【0062】



【0063】

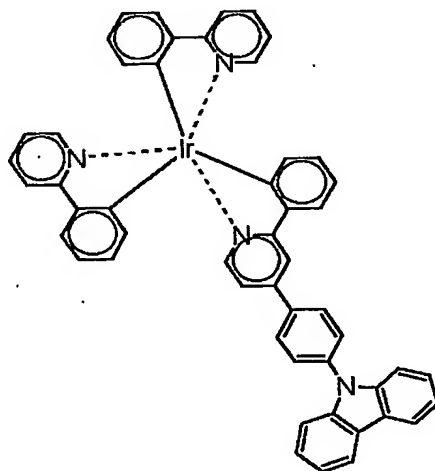
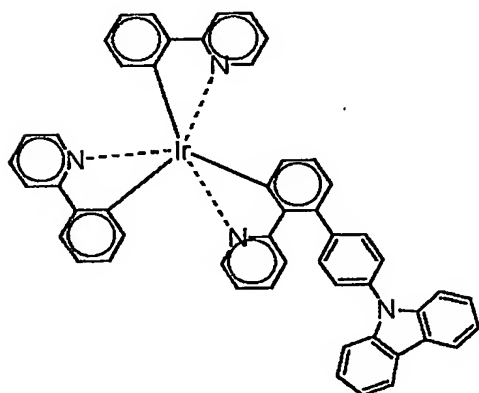
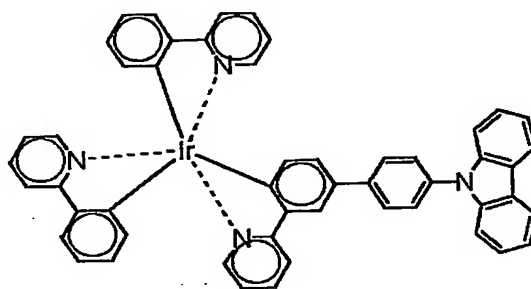
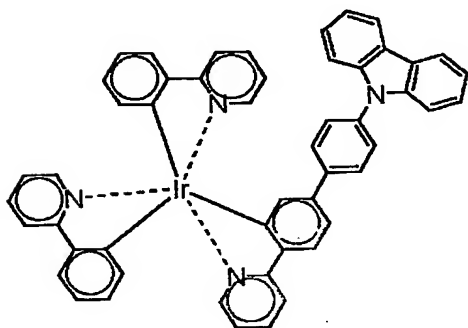
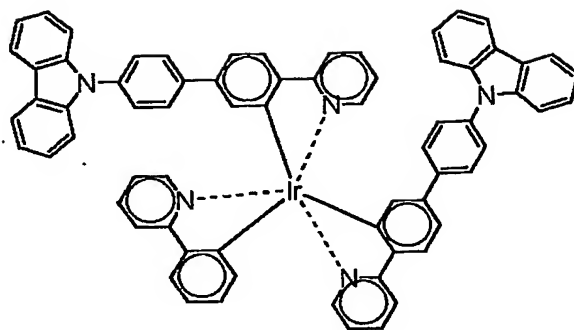
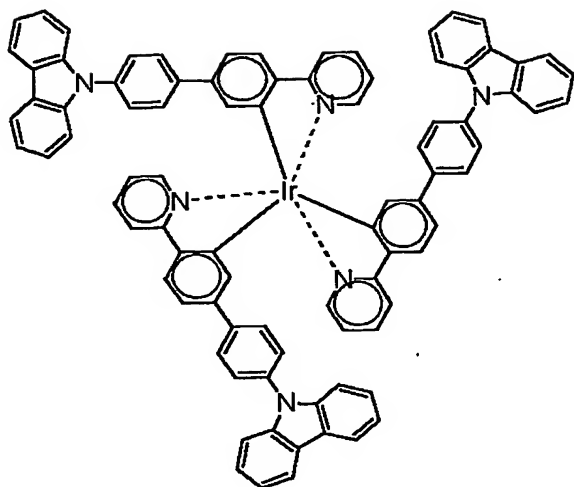
ここに、Rは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、

アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。具体的には、上記 R_2 および R_3 に記載の基が例示される。但し、各配位子中、少なくとも1つのRはカルバゾール環または Ar_3 との結合手である。Rは互いに結合して環を形成してもよい。溶媒への溶解性を高めるために、Rの少なくとも1つが長鎖のアルキル基を含むことが好ましい。

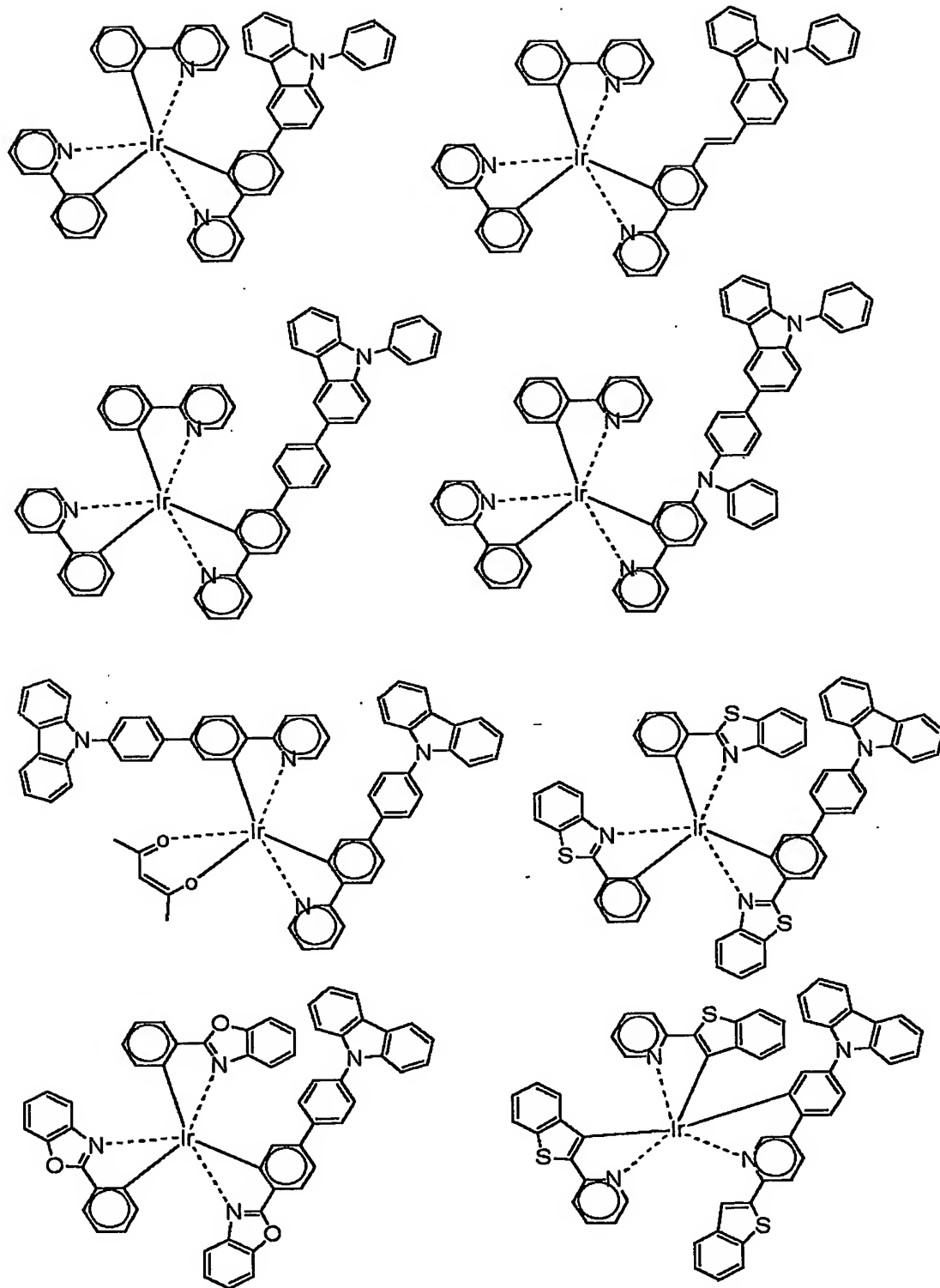
【0064】

以下に本発明の錯体の具体例を示す。

【0065】



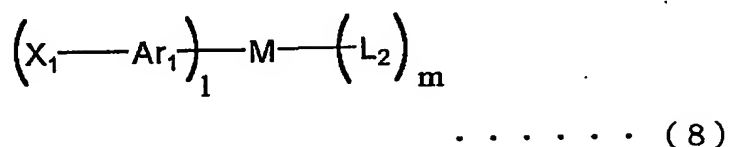
【0066】



【0067】

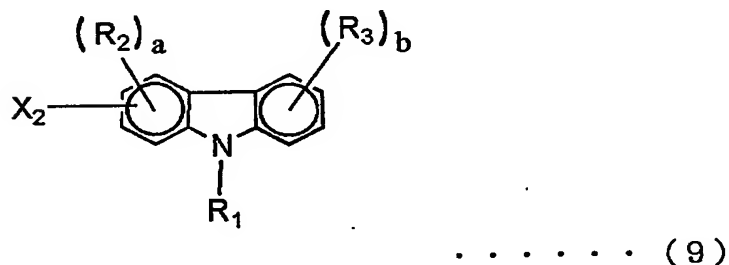
上記（１）式で示される錯体は、例えば、下記式（８）で示される錯体と下記式（９）または（１０）で示されるカルバゾール誘導体との縮合反応により製造することができる。

【0068】



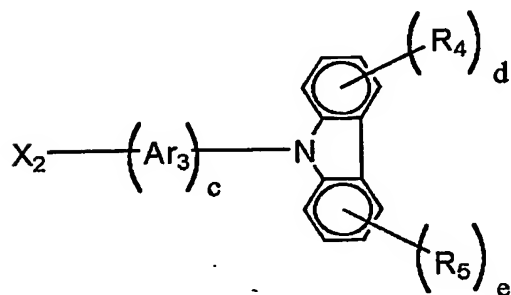
（ここで、 M 、 Ar_1 、 L_2 、 1 、 m は前記と同じ。 X_1 はハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。）

【0069】



（ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 a 、 b は前記と同じ。 X_2 はハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。）

【0070】



..... (10)

(ここで、 Ar_3 、 R_4 、 R_5 、 c 、 d 、 e 、 X_2 は前記と同じ。)

【0071】

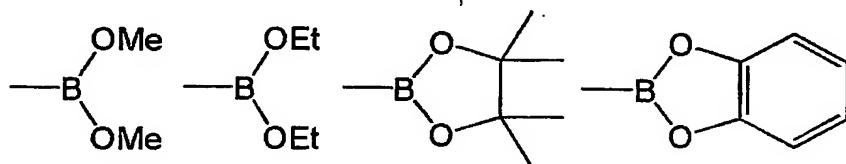
X_1 および X_2 におけるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が例示される。

【0072】

スルホンオキシ基としては、ベンゼンスルホンオキシ基、p-トルエンスルホンオキシ基、メタンスルホンオキシ基、エタンスルホンオキシ基、トリフルオロメタンスルホンオキシ基が例示される。

【0073】

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0074】

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

$-CH_2SMe_2X$ 、 $-CH_2SPPh_2X$ (Xはハロゲン原子を示す。)

【0075】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

$-CH_2PPh_3X$ (Xはハロゲン原子を示す。)

【0076】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

$-CH_2P(=O)(OR')_2$ (R'はアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基を示す。)

【0077】

モノハロゲン化メチル基としては、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

【0078】

ビニレン基を介して縮合する場合には、ホルミル基を有する化合物とホスホニウ

ムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物のWittig反応、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による反応、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応、ホルミル基を有する化合物のMcMurry反応による反応などの方法が例示される。

【0079】

また、単結合を形成する場合には、例えばSuzukiカップリング、Ni触媒を用いたGrignardカップリングなどが例示される。

【0080】

具体的には、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。例えば、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“オルガニック シンセシス (Organic Syntheses)”，コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.)，第95巻，2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.)，第576巻，147頁 (1999年)、ジャーナル オブ プラクティカル ケミストリー (J. Prakt. Chem.)，第336巻，247頁 (1994年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年)などに記載の公知の方法を用いることができる。

【0081】

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但

し、S u z u k i カップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

【 0 0 8 2 】

反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【 0 0 8 3 】

反応温度は特に限定されないが、通常、 $-100\sim 350^{\circ}\text{C}$ 程度であり、好ましくは、 0°C ～溶媒の沸点である。反応時間は特に限定されないが、通常30分～30時間程度である。

【 0 0 8 4 】

反応混合液からの目的物の取り出しと精製については、錯体によって異なり、再結晶、昇華、クロマトグラフィーなど通常の錯体精製の手法が使われる。

【 0 0 8 5 】

例えば、錯体に対して貧溶媒である1規定の塩酸水溶液を投入し錯体を析出させ、これをろ過して取りこの固体をジクロロメタンやクロロホルムなどの有機溶媒に溶かす。この溶液をろ過して不溶物を除去し再度濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン溶出)により精製し、目的物の分画溶液を集め、例えば、メタノール(貧溶媒)を適当量加え、濃縮し目的物錯体を析出させ、これをろ過して乾燥させ錯体を得る。尚、本発明の錯体(1)の製造法は上記方法に限定されない。

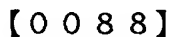
【 0 0 8 6 】

例えば、下記式(A)で示される本発明の錯体は以下の合成ルートで合成することができる。



【0 0 8 7】

【0088】

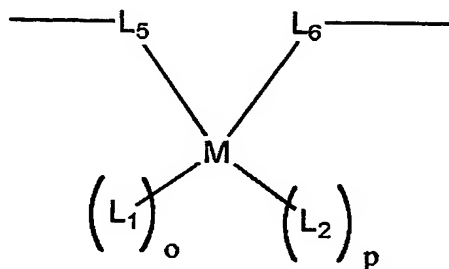


• • • • • (5)

【 0 0 8 9 】

L_4 で示される2価の基としては、 L_2 で示される配位子と同様の骨格を持ち、置換基の代わりにポリマーの主鎖との結合手を2つ持つものである。

【0090】



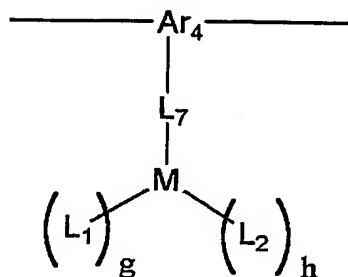
..... (6)

式中、 M 、 L_1 、 L_2 は、上記式(1)と同じである。 L_5 および L_6 は、それぞれ独立に、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上で M と結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、隣接する1つの繰返し単位と共有結合をしている。 o は1~3の整数、 p は0~3の整数を示す。 p が2以上の場合、 L_2 は同一であっても異なってもよい。また、 $o+p$ は1~3の整数である。)

【0091】

L_5 、 L_6 で示される1価の基としては、 L_2 で示される配位子と同様の骨格を持ち、置換基の代わりにポリマーの主鎖との結合手を1つ持つものである。

【0092】



..... (7)

(ここで、 M 、 L_1 、 L_2 は、上記式(1)と同じである。 Ar_4 は、アリーレン基、または2価の複素環基である。 L_7 は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫

黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ Ar_4 と共有結合をしている。 g は1～3の整数、 h は0～3の整数を示す。 h が2以上の場合、 L_2 は、同一であっても異なってもよい。また、 $g+h$ は1～4の整数である。

【0093】

Ar_4 で示される基としては、該ポリマーの主鎖骨格であり、かつ L_7 と共有結合を有する基である。

【0094】

L_7 で示される1価の基としては、 L_2 で示される配位子と同様の骨格を持ち、置換基の代わりに Ar_4 との結合手を1つ持つものである。

【0095】

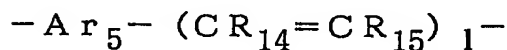
上記式(5)乃至(7)で示される繰返し単位は、本発明の高分子化合物の有する全繰返し単位のモル数の合計に対して、通常、0.01～50モル%であり、好ましくは0.1～10モル%である。

【0096】

本発明の高分子化合物は上記式(5)乃至(7)で示される繰返し単位以外の繰返し単位を含むことができる。該繰返し単位としては、下記式(11)または(12)が例示される。素子寿命の観点から式(12)で示される繰返し単位を含むことが好ましい。

【0097】

式(11)



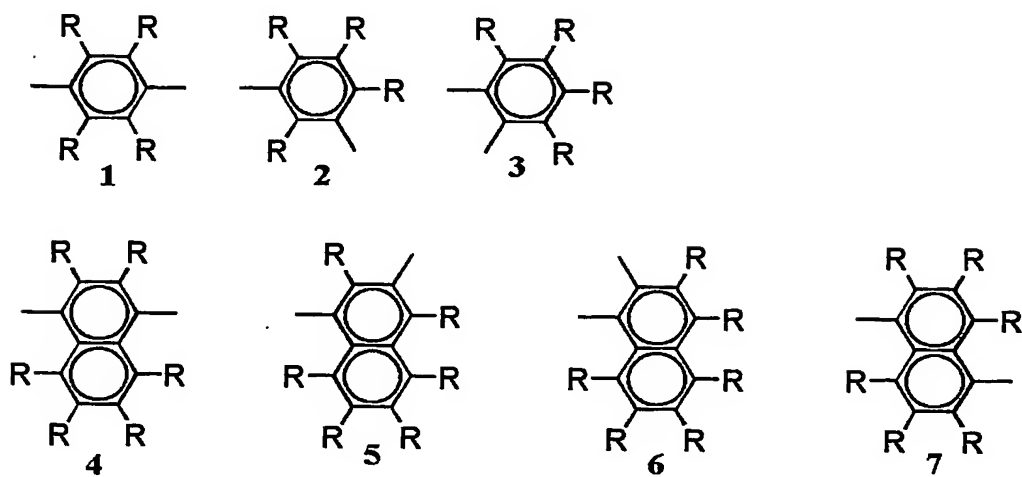
式中、 Ar_5 は、アリーレン基または2価の複素環基であり、

【0098】

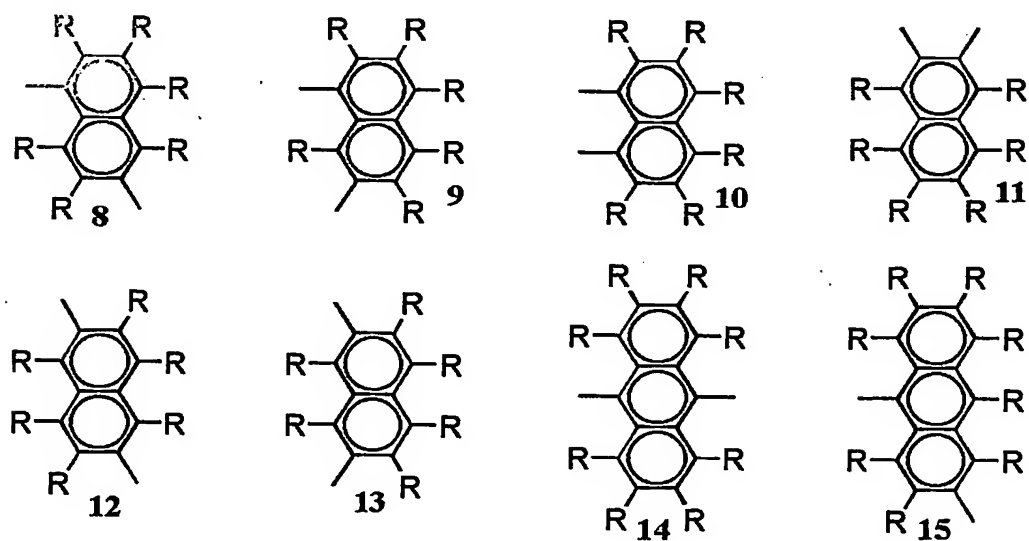
ここに、アリーレン基は、通常炭素数6～60、好ましくは6～20であり、フェニレン基(例えば、下図の式1～3)、ナフタレンジイル基(下図の式4～13)、アントラセニレン基(下図の式14～19)、ピフェニレン基(下図の式20～25)、トリフェニレン基(下図の式26～28)、縮合環化合物基(下

図の式 29～38) などが例示される。なおアリーレン基の炭素数には、置換基 R の炭素数は含まれない。

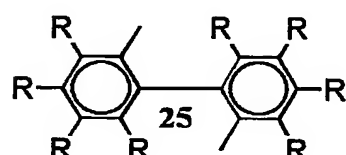
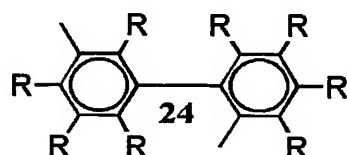
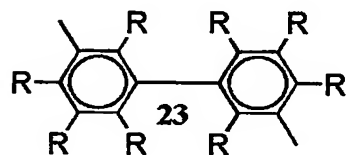
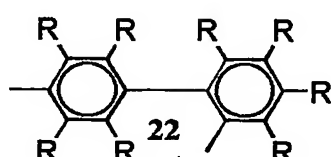
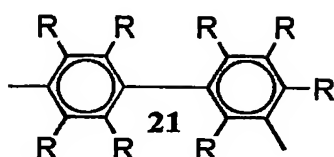
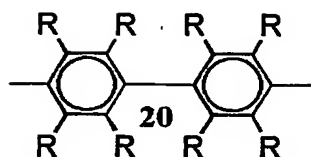
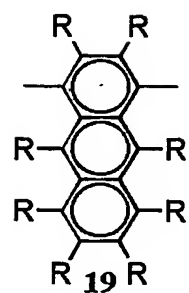
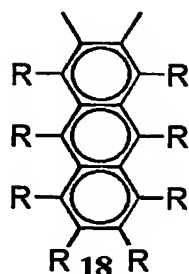
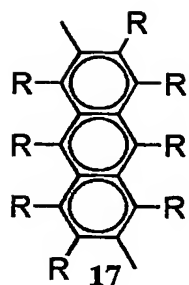
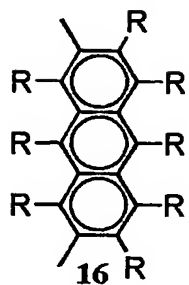
【0099】



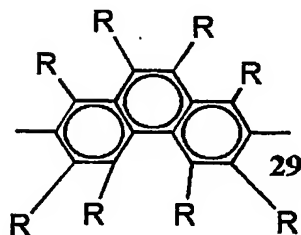
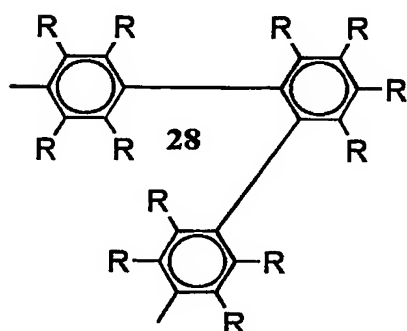
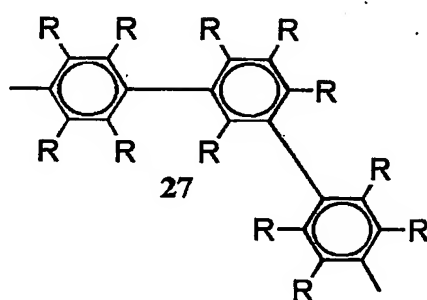
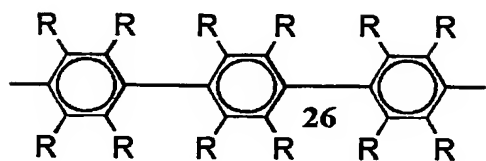
【0100】



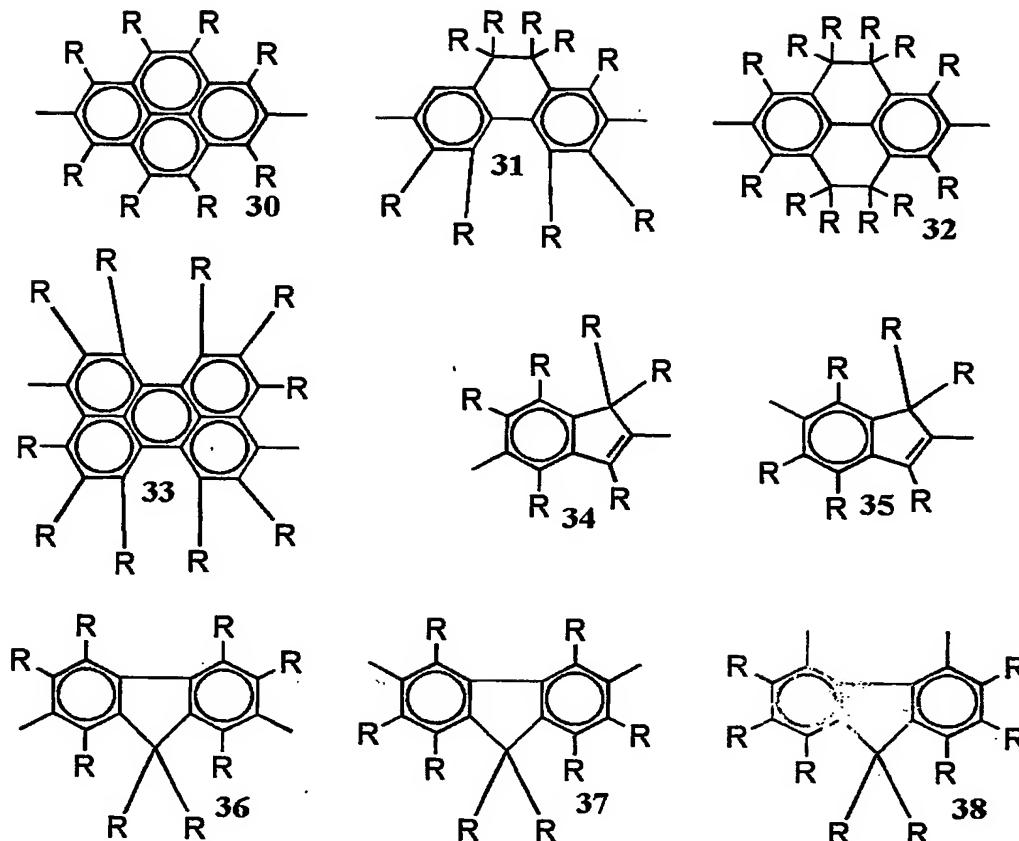
【0101】



【0102】



【0103】



【0104】

本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は、通常4～60、好ましくは4～20である。なお2価の複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

【0105】

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

【0106】

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0107】

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジン-ジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93）。また、窒素原子を含む式82～84のカルバゾールやトリフェニルアミンジイル基などの芳香族アミンモノマーを有していることが発光効率の点で望ましい。

【0108】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）が挙げられる。

【0109】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環基：（下図の式99～109）、ベンゾチアジアゾール-4,7-ジイル基やベンゾオキサジアゾール-4,7-ジイル基などが挙げられる。

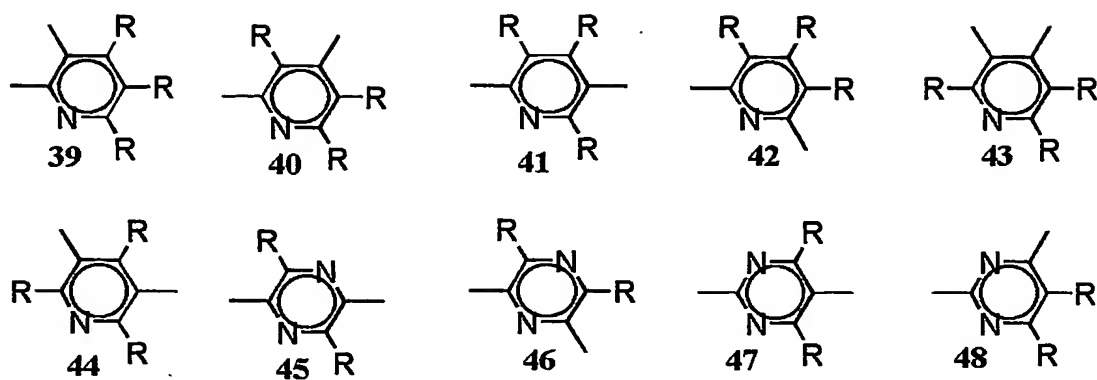
【0110】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：（下図の式110～118）が挙げられる。

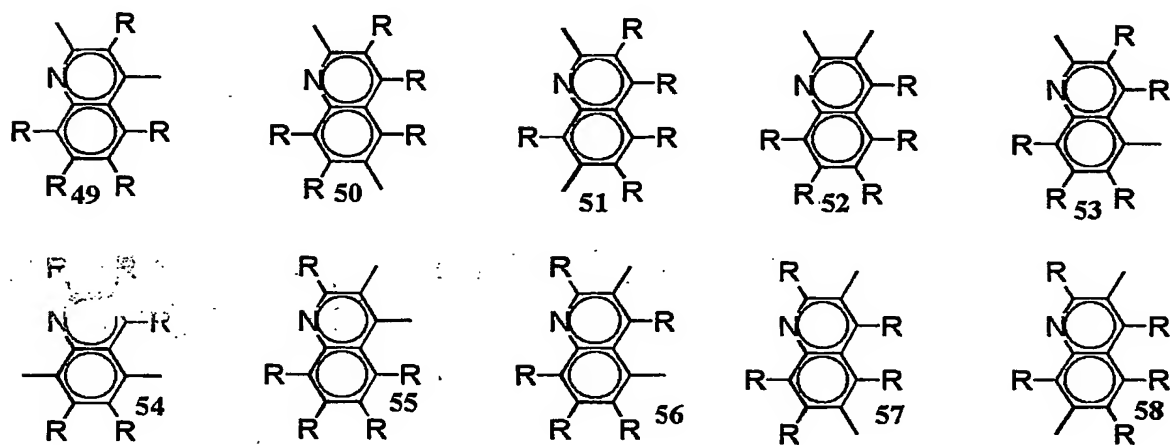
【0111】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式112～118）が挙げられる。

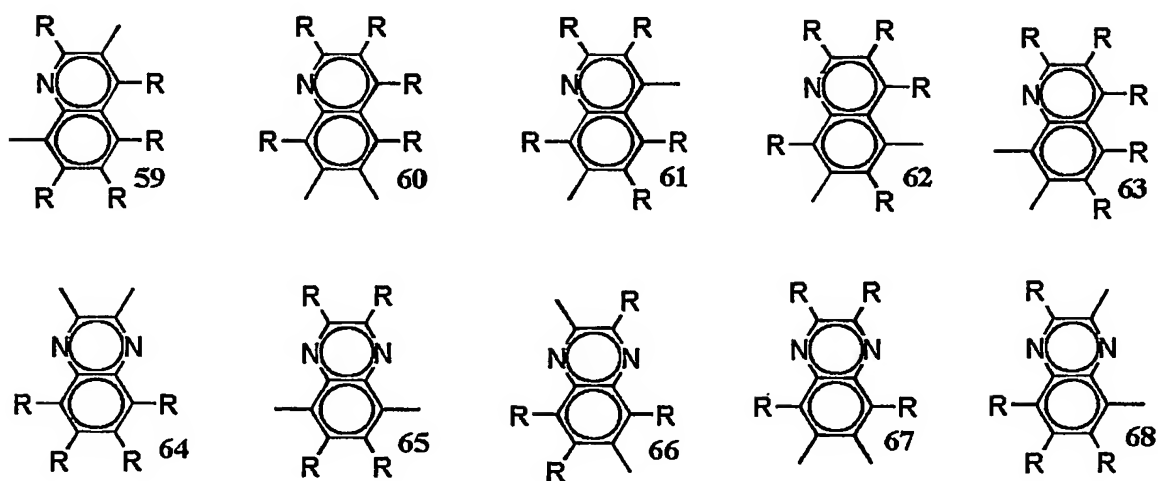
【0112】



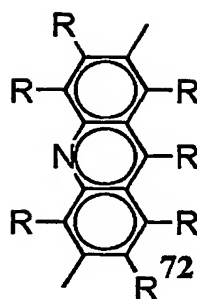
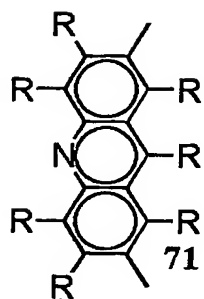
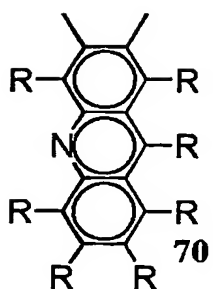
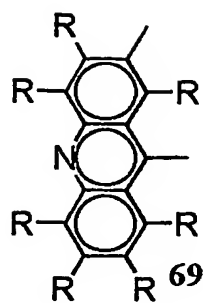
【0113】



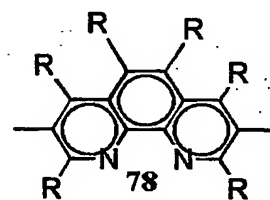
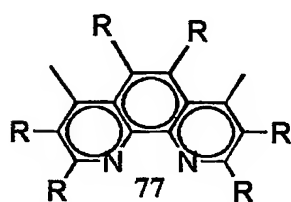
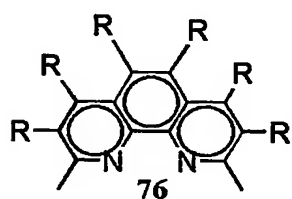
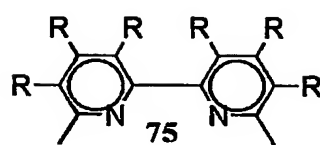
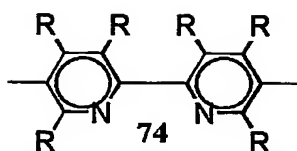
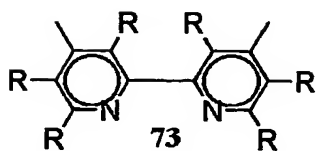
【0114】



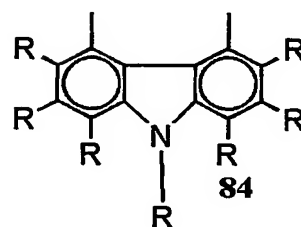
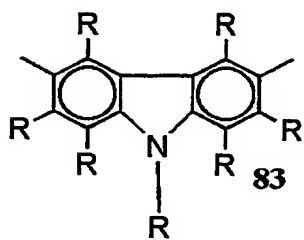
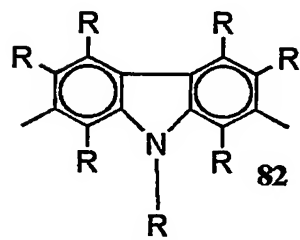
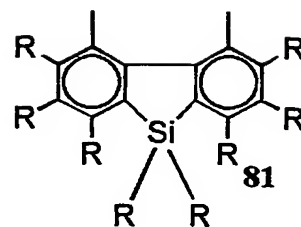
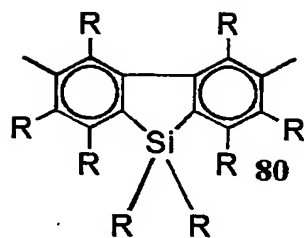
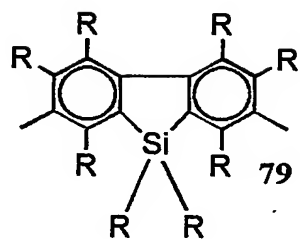
【0115】



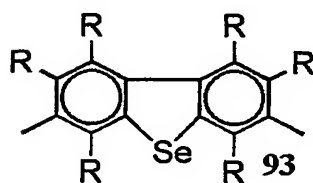
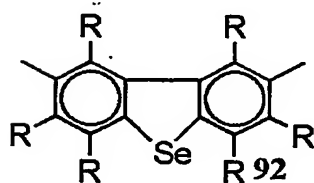
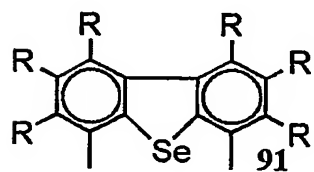
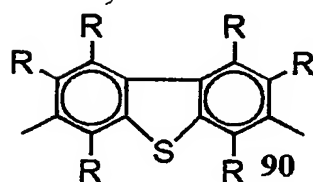
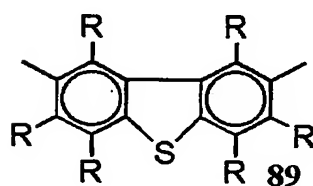
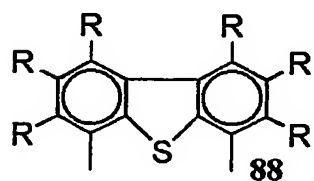
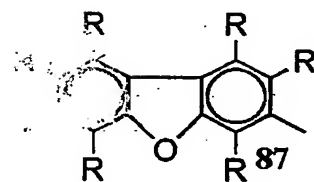
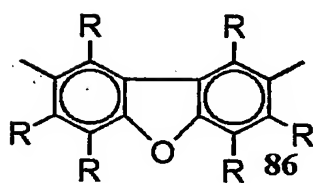
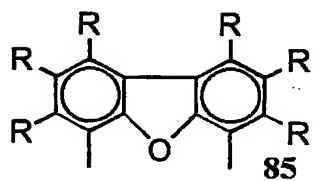
【0116】



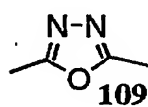
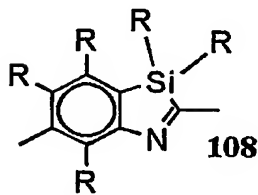
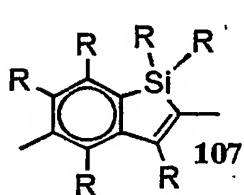
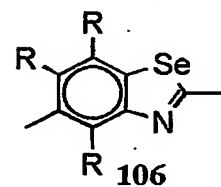
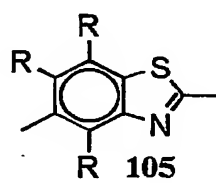
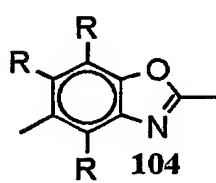
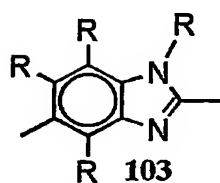
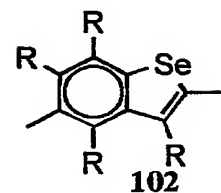
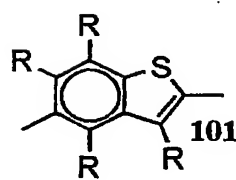
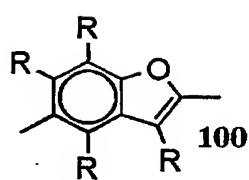
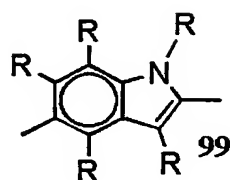
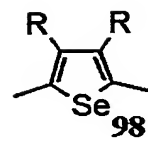
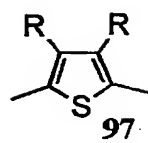
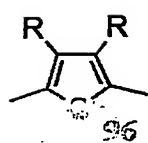
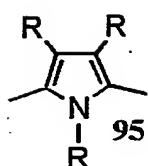
[0117]



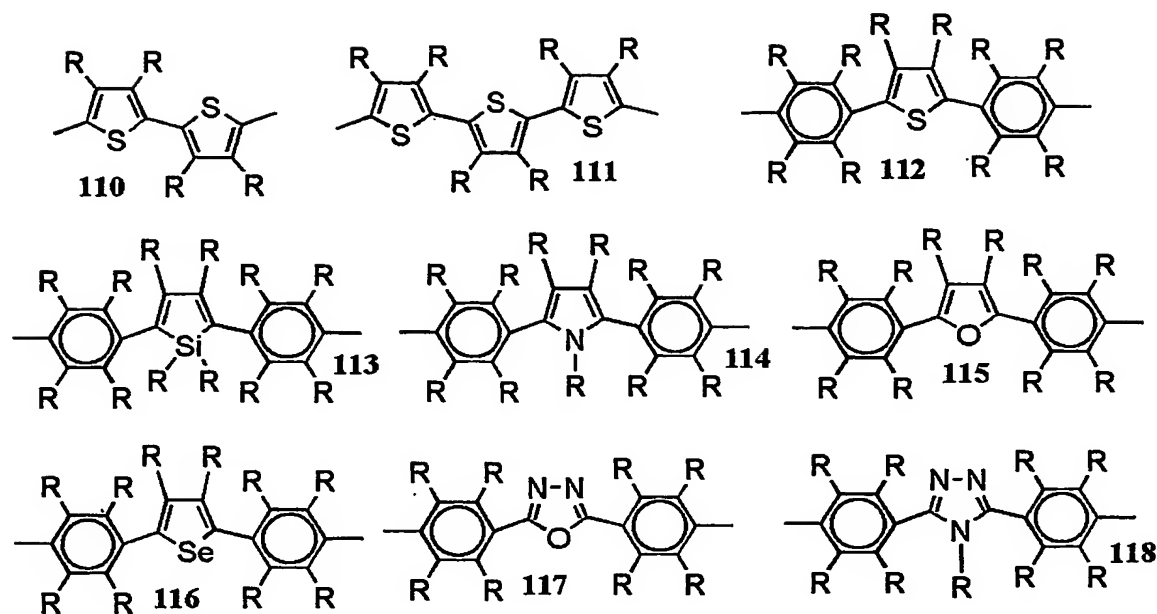
[0118]



【0119】



【0120】



【0121】

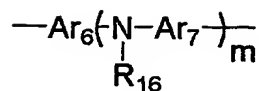
式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。Rは互いに結合して環を形成してもよい。溶媒への溶解性を高めるために、Rの少なくとも1つが長鎖のアルキル基を含むことが好ましい。具体的には、上記R₂およびR₃に記載の基が例示される。

【0122】

R₁₄、R₁₅は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。1は0または1である。

R₁₄またはR₁₅で示される基のうち、アルキル基、アリール基、1価の複素環基としては、上記R₂およびR₃に記載の基が例示される。

【0123】



(12)

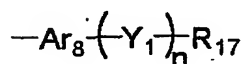
式中、 Ar_6 および Ar_7 はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。

また、 R_{16} は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基、下記(13)で示される基、または下記(14)で示される基を示す。 m は1～4の整数である。

【0124】

R_{16} で示される基のうち、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基としては、上記 R_2 および R_3 に記載の基が例示される。

【0125】



(13)

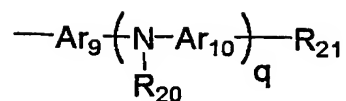
式中、 Ar_8 はアリーレン基または2価の複素環基である。具体的には、上記 Ar_3 に記載の基が例示される。

【0126】

R_{17} は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、または下記式(14)で示される基を示す。 Y_1 は、 $-\text{CR}_{18}=\text{CR}_{19}-$ または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表す。 R_{18} および R_{19} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。 n は0～2の整数である

R_{17} 、 R_{18} または R_{19} で示される基のうち、アルキル基、アリール基、1価の複素環基としては、上記 R_2 および R_3 に記載の基が例示される。

【0127】



(14)

式中、 Ar_9 および Ar_{10} はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。また、 R_{20} はアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。 R_{21} は水素原子、アルキル基、アリール基または1価の複素環基を示す。 q は1～4の整数である。

【0128】

Ar_9 、 Ar_{10} で示される基のうち、アリーレン基、2価の複素環基としては、上記 Ar_3 に記載の基が例示される。

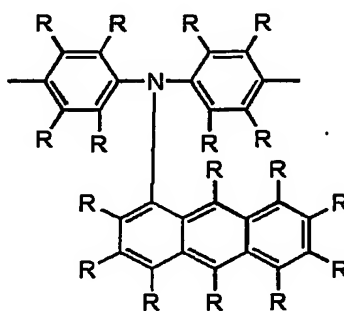
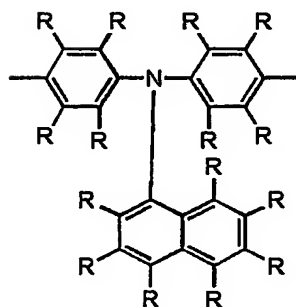
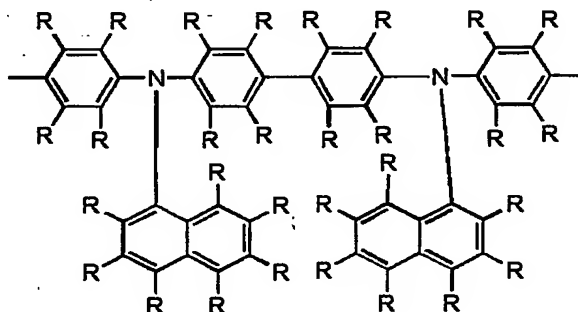
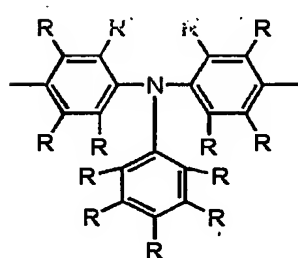
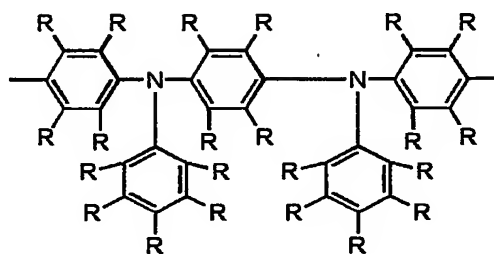
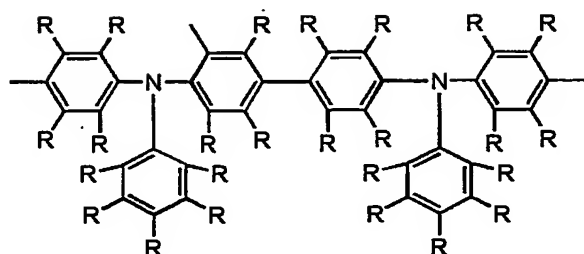
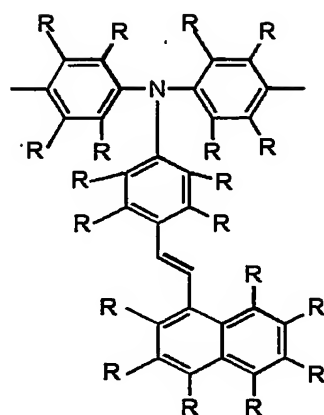
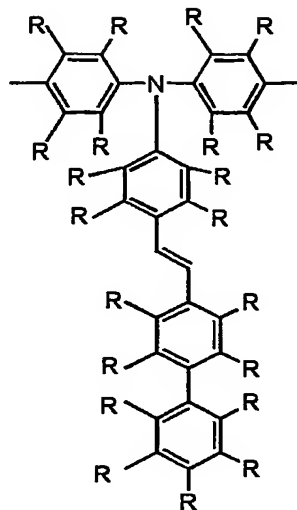
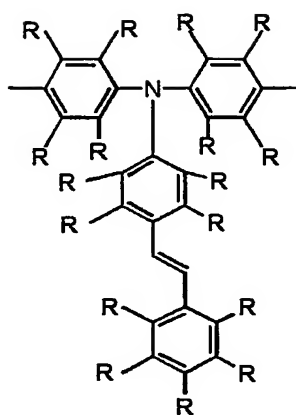
【0129】

R_{20} 、 R_{21} で示される基のうち、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、1価の複素環基としては、上記 R_2 および R_3 に記載の基が例示される。

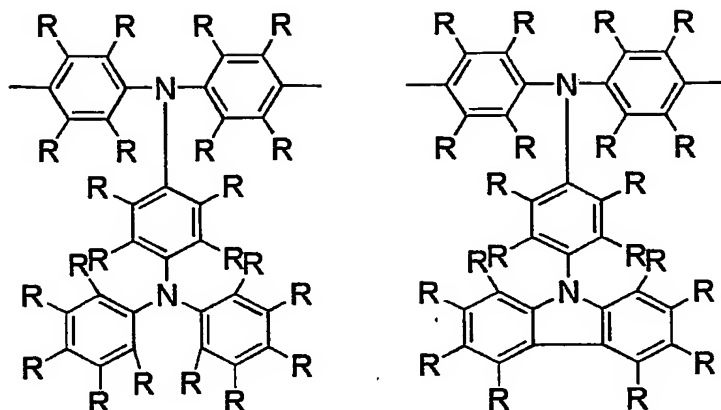
【0130】

上記式(12)で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては、下図のものが挙げられる。

特 2002-086173



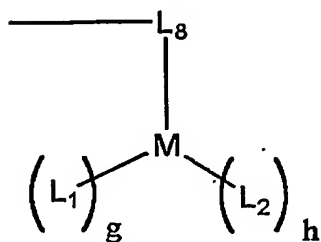
【0131】



ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。Rは互いに結合して環を形成してもよい。溶媒への溶解性を高めるために、Rの少なくとも1つが長鎖のアルキル基を含むことが好ましい。具体的にはR₂およびR₃に記載の基が例示される。

【0132】

本発明の高分子化合物は、下記式(8)で示される構造を有し、可視領域に発光を有することを特徴とする。この場合、発光効率の点で好ましい。



..... (8)

ここで、 M 、 L_1 、 L_2 は、上記式(1)と同じである。 L_g は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子またはリン原子の1つ以上で M と結合する配位子であり、かつ1つの結合手により、高分子末端と共有結合をしている。 g は1～3の整数、 h は0～3の整数を示す。 h が2以上の場合、 L_2 は同一であっても異なってもよい。また、 $g + h$ は1～4の整数である。)

【0133】

L_g で示される配位子としては、上記 L_2 で示される配位子のうち、任意の位置でポリマー主鎖末端と共有結合を有するものである。

【0134】

また、本発明の高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分叉があり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

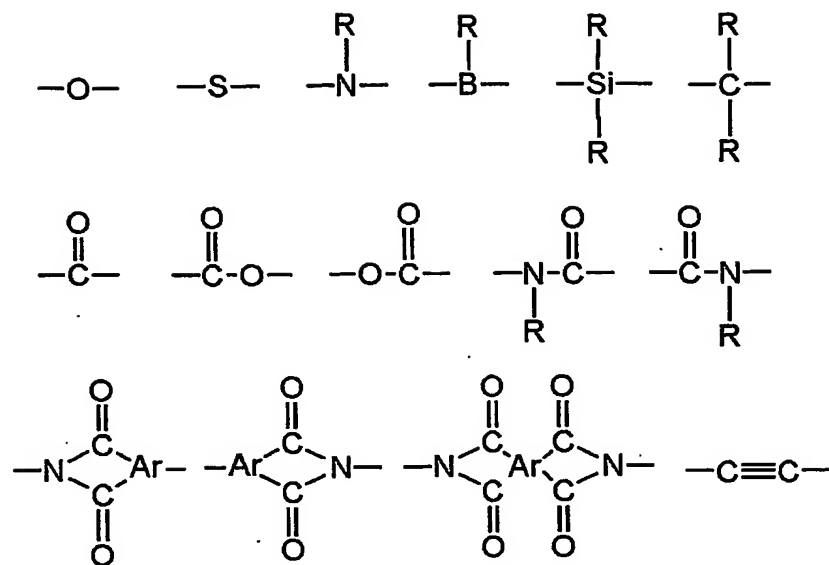
【0135】

本発明の高分子発光体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていても良い。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0136】

なお、本発明の高分子化合物は、発光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、以下示すものとビニレン基を組み合わせたもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、 R は上記と同じであり、 Ar は炭素数6～60個であり、適当な結合手を有する芳香族化合物基を示す。

【0137】



【0138】

本発明の高分子化合物は ポリスチレン換算の数平均分子量が通常 $10^3 \sim 10^8$ である。

本発明の高分子化合物が共役系高分子化合物であるものが好ましい。

ここに、共役系高分子化合物とは高分子化合物の主鎖骨格に沿って非局在 π 電子対が存在している高分子化合物を意味する。この非局在電子としては、2重結合のかわりに不対電子または孤立電子対が共鳴に加わる場合もある。

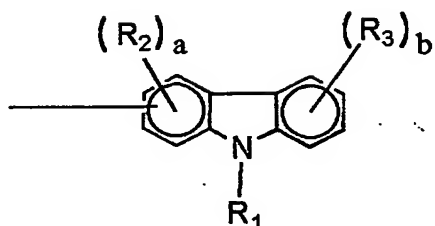
本発明の高分子化合物は、塗布法により層を形成するという利点を有する。
一方本発明の錯体は蒸着法によって好ましく層を形成できる。

【0139】

本発明の錯体および、高分子化合物は通常、3重項発光錯体から誘導された構

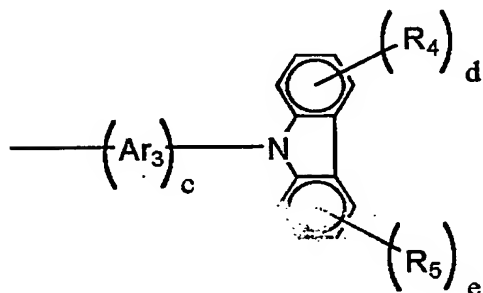
造を有する。即ち、本発明の錯体は、3重項発光錯体であって、その配位子に

(B)



または

(C)



で示される置換基を有する錯体である。

また本発明の高分子化合物は、3重項発光錯体であって、その配位子に上記 (B) または (C) の置換基を有する錯体から誘導される構造を有する高分子化合物である。

【 0 1 4 0 】

ここに、3重項発光錯体としては、従来から低分子系のEL発光性材料として利用されてきたものであり、これらの材料は例えばNature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4 105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852 に開示されている。

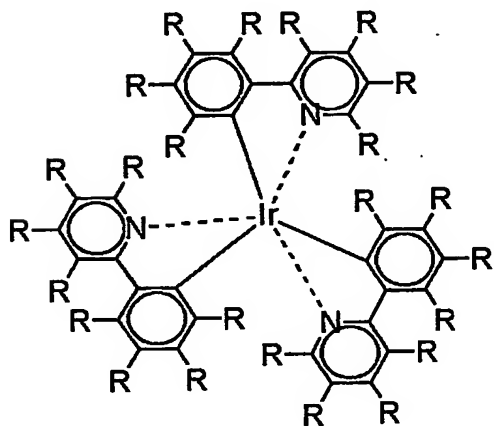
【0141】

以下の例で、例えば、それぞれの錯体のうちRの1つ以上が上記（B）または（C）

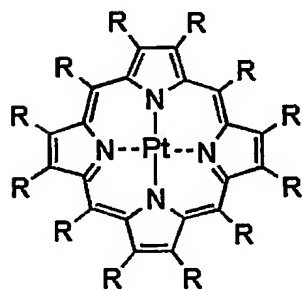
で示される置換基であるものが本発明の錯体である。

また、例えば、それぞれの錯体のうちRの1つ以上が上記（B）または（C）で示される置換基であり、Rの1つ以上が結合基となり高分子と結合してなる高分子化合物が本発明の高分子化合物である。

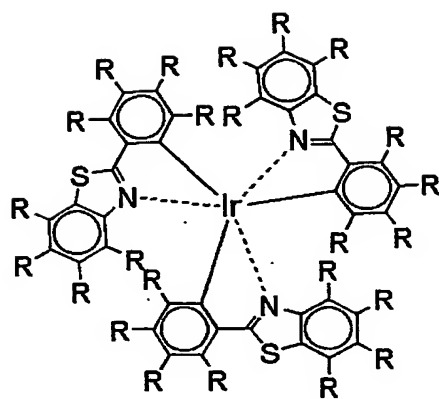
【0142】



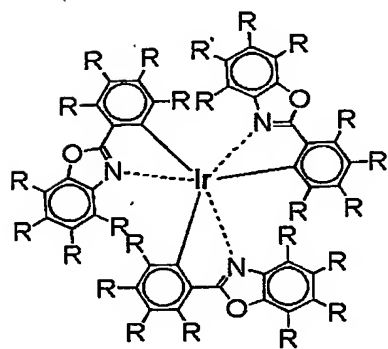
【0143】



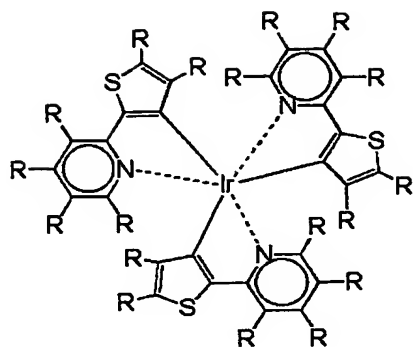
【0144】



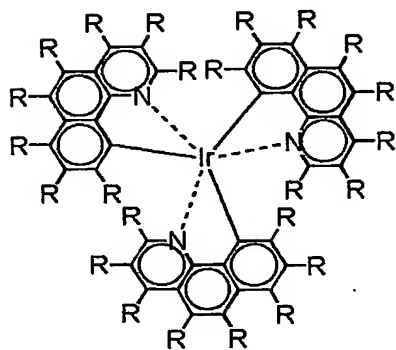
【0145】



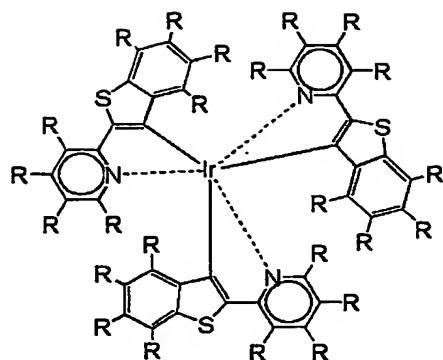
【0146】



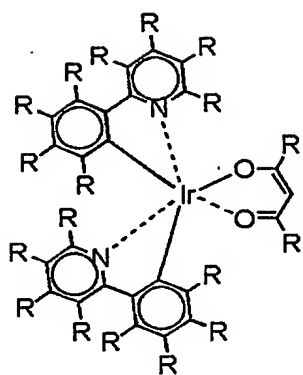
【0147】



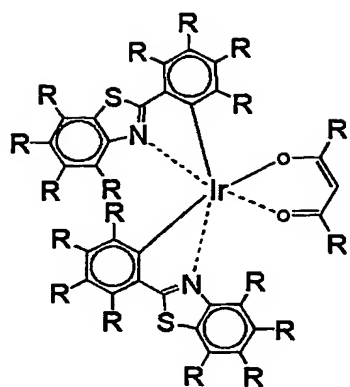
【0148】



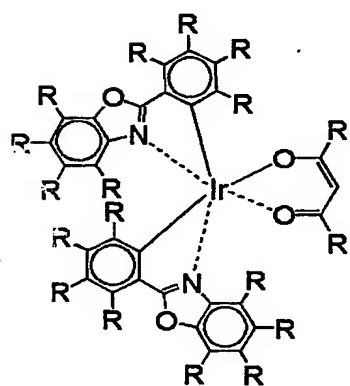
【0149】



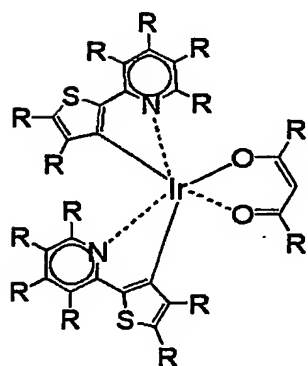
【0150】



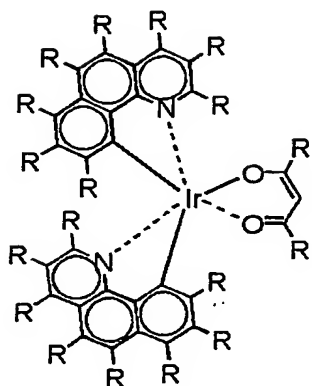
【0151】



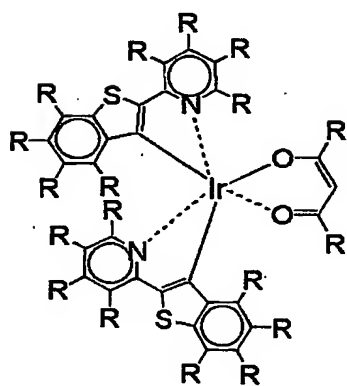
【0152】



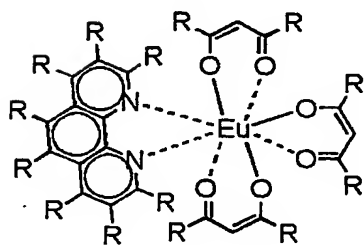
【0153】



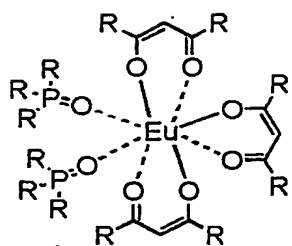
【0154】



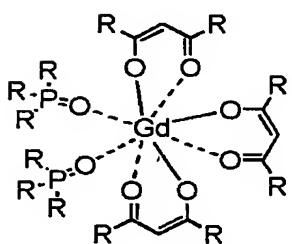
【0155】



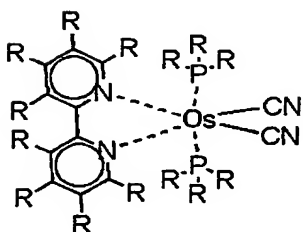
【0156】



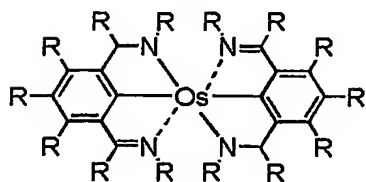
【0157】



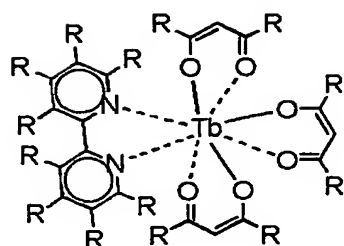
【0158】



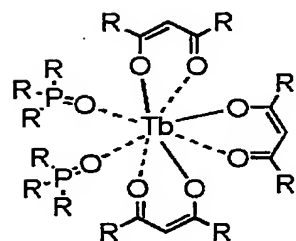
【0159】



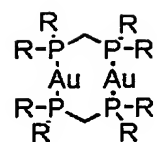
【0160】



【0161】



【0162】



【0163】

ここに、Rは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、ア

リールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1個の複素環基を示す。Rは互いに結合して環を形成してもよい。溶媒への溶解性を高めるために、Rの少なくとも1つが長鎖のアルキル基を含むことが好ましい。

【0164】

次に本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

本発明の高分子化合物が主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物のWittig反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素による重縮合、スルホニウムメチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のホスホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応による重合などの方法、ホルミル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。

本発明の高分子化合物が主鎖に三重結合を有する場合には、例えば、Heck反応が利用できる。

【0165】

また、主鎖にビニレン基や三重結合を有しない場合には、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0166】

これらのうち、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、K

noevenagel反応による重合、およびSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

【0167】

具体的には、モノマーとなる、反応性置換基を複数有する化合物を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。例えば、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第27巻，345-390頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1982年、“オルガニック シンセシス (Organic Syntheses)”，コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.)，第95巻，1-77頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.)，第576巻，147頁 (1999年)、ジャーナル オブ プラクティカル ケミストリー (J. Prakt. Chem.)，第336巻，247頁 (1994年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年) などに記載の公知の方法を用いることができる。

【0168】

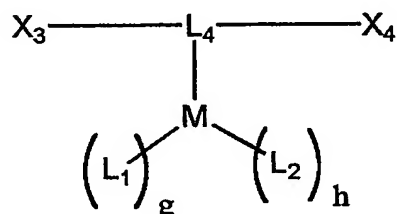
有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

【0169】

反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【0170】

上記式(5)で示される高分子化合物は下記式(15)で示されるモノマーを縮合重合することにより好適に製造することができる。

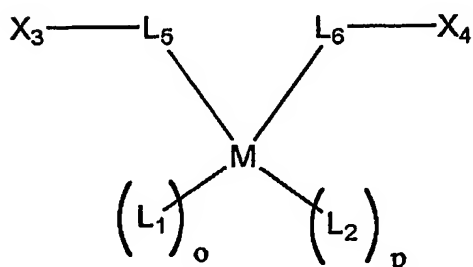


(15)

(式中、M、 L_1 、 L_2 、 L_4 、g、hは、(5)式中と同様である。 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立にハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。)

【0171】

上記式(6)で示される高分子化合物は下記式(16)で示されるモノマーを縮合重合することにより好適に製造することができる。

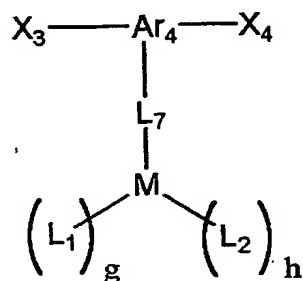


..... (16)

(式中、M、L₁、L₂、L₅、L₆、X₃、X₄、o、pは前記と同じ。)

【0172】

上記式(7)で示される高分子化合物は下記式(17)で示されるモノマーを縮合重合することにより好適に製造することができる。



..... (17)

(ここで、M、L₁、L₂、L₇、Ar₄、X₃、X₄、g、hは前記と同じ。)

【0173】

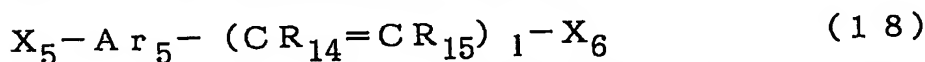
X₃、X₄で示される基の例は、ハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基としては、上記X₁、X₂に記載の化合物が例示される。

【0174】

本発明の高分子化合物が式(5)～(7)の繰返し単位以外の繰返し単位を有する場合には、該式(5)～(7)以外の繰返し単位以外の繰返し単位となる単量体を共重合させればよい。

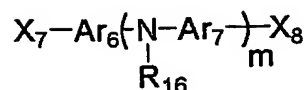
【0175】

式(5)～(7)の繰返し以外の繰返し単位となる単量体としては下記式(18)、(19)の化合物が例示される。



式中、Ar₅、R₁₄、R₁₅、1は前記と同じ。X₅、X₆はそれぞれ独立にハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。

【0176】



(19)

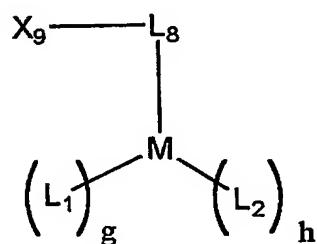
式中、 Ar_6 、 Ar_7 、 R_{16} 、 m は前記と同じ。 X_7 、 X_8 はそれぞれ独立にハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。

【0177】

X_5 乃至 X_8 で示される基のうち、ハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基としては、上記 X_1 、 X_2 に記載の化合物が例示される。

【0178】

この高分子化合物は、下記式(20)で示されるモノマーを(18)式のモノマーまたは(19)式のモノマー共存下に共重合させることにより製造することができる。



(20)

式中、 M 、 L_1 、 L_2 、 L_8 、 g 、 h は上記と同じ。 X_9 はハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。

【0179】

本発明の高分子化合物からなる発光体を有機エレクトロルミネッセンス素子に用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好ましい。

【0180】

次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は陽極および陰極からなる電極間に、本発明の錯体または高分子化合物を含有する層を有することを特徴とする。

本発明の錯体または高分子化合物を含有する層は、発光層であってもよいし、発光層以外の層であってもよい。

【0181】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子としては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子、陽極との間に、正孔輸送層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子、陰極層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子等が挙げられる。

また、上記少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子；少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して平均膜厚2 nm以下のバッファ層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。

【0182】

具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0183】

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0184】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0185】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2 nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

【0186】

積層する層の順番や数、および各層の厚さについて、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0187】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子、陽極に隣接して電荷注入層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。

【0188】

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極

- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0189】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0190】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

【0191】

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0192】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

【0193】

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50$

n m が好ましい。

【0194】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0195】

膜厚 2 n m 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 n m 以下の絶縁層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子としては、陰極に隣接して膜厚 2 n m 以下の絶縁層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子、陽極に隣接して膜厚 2 n m 以下の絶縁層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。

【0196】

具体的には、例えば、以下の q) ~ a b) の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極

- z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

【0197】

発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば 1 nm から 1 μ m であり、好ましくは 2 nm ～ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ～ 200 nm である。

【0198】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層に上記高分子化合物以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、上記高分子発光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子発光体を含む発光層と積層されていてもよい。

【0199】

該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0200】

具体的には、例えば特開昭 57-51781 号、同 59-194393 号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0201】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子が正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシ

ロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0202】

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0203】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0204】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0205】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー (Chem. Rev.) 第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0206】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0207】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0208】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0209】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0210】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0211】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と

発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0212】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子が電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が使用される。

【0213】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0214】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0215】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0216】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0217】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0218】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0219】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と

発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0220】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を形成する基板は、電極を形成し、該高分子LEDの各層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0221】

本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキシド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NE SA など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキシド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0222】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

【0223】

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

【0224】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

【0225】

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm~1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm~500 nmである。

【0226】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けても良く、陰極作製後、該有機エレクトロルミネッセンス素子を保護する保護層を装着していてもよい。該有機エレクトロルミネッセンス素子を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0227】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透

水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【 0 2 2 8 】

本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置または液晶表示装置のバックライトに用いることができる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立に On / Off できるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をとともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子発光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは発光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動しても良い。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【 0 2 2 9 】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。

。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【 0 2 3 0 】

【発明の効果】

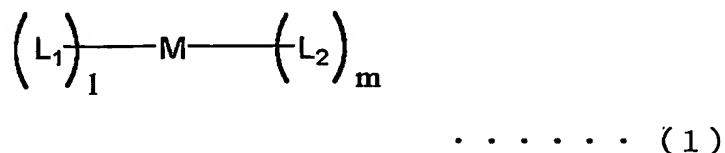
本発明の錯体および高分子化合物は、可視領域に燐光を有し、発光効率に優れる。

【書類名】 要約書

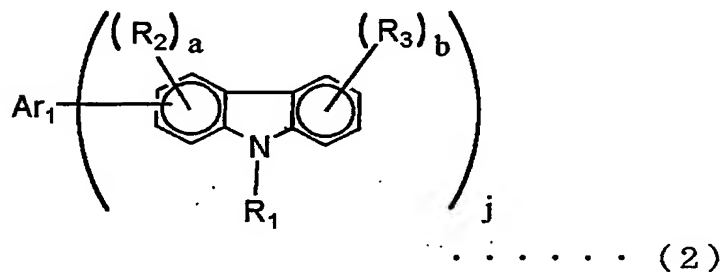
【要約】

【課題】 発光効率に優れ、可視領域に燐光を有する錯体を提供する。

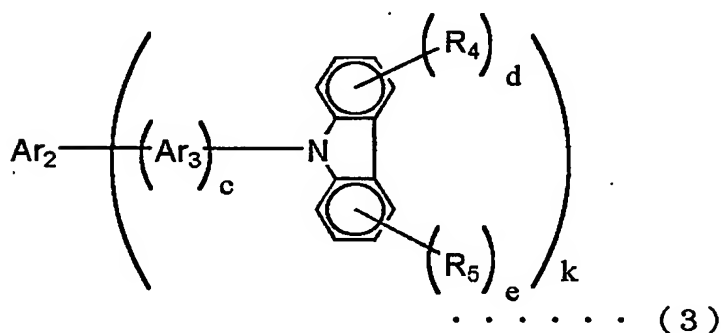
【解決手段】 式(1)で示され、可視領域に燐光を有する錯体。



〔Mは金属。L₁は式(2)または(3)で示される配位子。L₂は窒素原子等でMと結合する配位子等。1は1～3の整数。また、1+mは2～5の整数。〕



〔Ar₁は、窒素原子等でMと結合し、j個のカルバゾール環構造を有する置換基を有する配位子。jは1～3の整数。jは1～3の整数。aは0～3の整数。bは0～4の整数。〕



〔Ar₂は、窒素原子等でMと結合し、k個のAr₂と共有結合を有する配位子。kは、1～3の整数。Ar₃は、アルキレン基等。kは1～3の整数。cは0または1。d、eは0～3の整数) 〕

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社